

Funktionsorientiertes Design von Aerogelen: Selbstanordnung von legierten PdNi-Hohl nanosphären als effiziente Elektrokatalysatoren

Bin Cai, Dan Wen, Wei Liu, Anne-Kristin Herrmann, Albrecht Benad und Alexander Eychmüller*

Abstract: Eine gezielte Verbesserung der Baueinheiten ist eine naheliegende Herangehensweise, um Aerogele mit herausragenden Eigenschaften zu versehen und gleichzeitig ihre Vorzüge zu erhalten. Bestimmte Eigenschaften, wie die Optimierung der Morphologie für katalytische Anwendungen oder die Übergangsmetall-dotierung in metallischen Aerogelen, sind jedoch nach wie vor schwer zu realisieren. In diesem Zusammenhang präsentieren wir hier erstmalig elektrokatalytisch aktive Aerogele, welche sich vollständig aus legierten PdNi-Hohl nanosphären (HNS) aufbauen und deren chemische Zusammensetzung und Schalendicke gezielt eingestellt werden kann. Die Kombination von Übergangsmetall-dotierung mit hohlen Baueinheiten in einem dreidimensionalen Netzwerk machen PdNi-HNS-Aerogele zu vielversprechenden Elektrokatalysatoren für die Ethanoloxidation. Gegenüber dem kommerziellen Pd/C-Katalysator zeigt das $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$ -HNS-Aerogel eine 5,6-fach höhere Massenaktivität. Durch diese Arbeit wird die Nutzbarkeit von metallischen Aerogelen in der Elektrokatalyse erweitert, indem die Morphologie und Zusammensetzung der Baueinheiten gezielt kontrolliert werden.

Als makroskopische Strukturen aus Nanomaterialien erzeugen Aerogele wegen ihrer immensen Porosität und hohen spezifischen Oberfläche derzeit großes Interesse in der Nanotechnologie.^[1] Seit den Pionierarbeiten in den 1930er Jahren wurde eine Vielzahl anorganischer und organischer Baueinheiten zur Herstellung von Aerogelen für verschiedene Anwendungen erforscht.^[2] Beispielsweise wurden in den Arbeiten von Leventis und Mitarbeitern metallische Aerogele (aus unedlen Metallen wie Fe, Co, Cu usw.) über die carbothermische Reduktion erzeugt.^[3] Die Gruppe um Brock lieferte ausführliche Beiträge zur Entwicklung von Netzwerkstrukturen aus Halbleitern und Quantenpunkten.^[4] Arachchige und Mitarbeiter kontrollierten die Morphologien von Ag-basierten metallischen Aerogele.^[5] Darüber hinaus berichtete unsere Gruppe von einer Vielzahl reiner und gemischter Aerogele (aus Edelmetallen, Halbleitern und Quantenpunkten).^[6] Diese zeigten teils aussichtsreiche Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Katalyse, der Energiespeicherung und als Thermistoren.^[7] Insbesondere auf dem

Gebiet der metallischen Aerogele bleibt die Zahl der Anwendungsuntersuchungen jedoch hinter der Vielzahl an vorgestellten Herstellungsmethoden zurück.^[8]

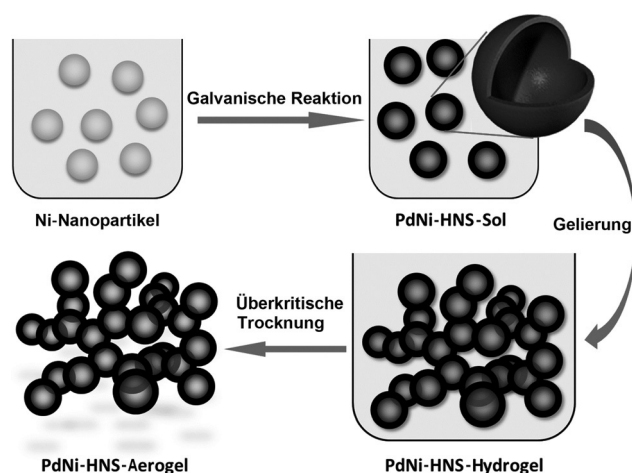
Metallische Aerogele vereinen in sich sowohl die Vorteile von Metallen als auch die von Aerogelen. Sie verfügen aufgrund des rein metallischen, selbsttragenden Gerüsts (ermöglicht eine hohe Elektronenübergangsrate sowie die Vermeidung von Korrosion des Trägermaterials), ihrer hohen Porosität (beschleunigter Stofftransport) und ihrer großen spezifischen Oberfläche (viele Reaktionszentren) über ein einzigartiges Potential in der Elektrokatalyse.^[9] Trotz der erfolgversprechenden Eigenschaften befinden sich die Untersuchungen von metallischen Aerogelelektrokatalysatoren erst im Anfangsstadium. Die eingeschränkte Variabilität der verwendeten Baueinheiten stellt dabei eine Limitierung für die elektrokatalytischen Eigenschaften dar.^[7] Frühere Berichte beschrieben bereits den Einfluss der ursprünglichen Nanopartikel auf das resultierende Verhalten des makroskopischen Aerogels und die mögliche Verbesserung der Eigenschaften durch die Variation der Nanopartikel. Hinsichtlich der zu erfüllenden Anforderungen für die industrielle Elektrokatalyse spielen sowohl die Modifikation der Baueinheiten als auch die Mischung mit Übergangsmetallen eine entscheidende Rolle.^[10] Bisher lag jedoch der Fokus auf reinen Pd- oder PdPt-Aerogelen für bio- und elektrokatalytische Anwendungen^[9] ohne Verbesserung einer begünstigenden Morphologie oder Übergangsmetall-dotierung.

Aus diesem Grund untersuchten wir anhand einer flexiblen Bottom-up-Methode zur Herstellung eines reinen PdNi-HNS-Aerogels den morphologischen Einfluss und die Rolle des Ni-Gehalts. Die zunächst erzeugten PdNi-HNS bilden während des Gelierungsschritts ein dreidimensionales, perlenkettenartiges Netzwerk aus. Der morphologische Wechsel zu HNS, anstelle der bisher verwendeten massiven Nanopartikel, resultiert tendenziell in einer erhöhten elektrokatalytischen Aktivität. Darüber hinaus ermöglicht die flexible Einstellung des Ni-Gehalts eine optimale Gestaltung der elektronischen Eigenschaften des Edelmetalls.^[11]

Die im Schema 1 dargestellten HNS werden durch einen galvanischen Austausch aus Ni-Nanopartikeln als Opfer-template (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) synthetisiert und weisen einen Durchmesser von etwa 30 nm und eine Schalendicke von etwa 5 nm auf. Die auf diese Weise hergestellte, wässrige HNS-Lösung ist äußerst stabil. Um das Sol in einen „metastabilen Zustand“ zu versetzen, wird es aufkonzentriert (bis zu 2 Monate stabil) und anschließend werden die Stabilisatoren teilweise entfernt.^[6a] Der Gelierungsprozess wird durch Erwärmen der Lösung auf 348 K initiiert und nach 6 h abgebrochen. Die Flüssigkeit in

[*] B. Cai, Dr. D. Wen, Dr. W. Liu, Dr. A.-K. Herrmann, A. Benad, Prof. A. Eychmüller
Physikalische Chemie, TU Dresden
Bergstraße 66b, 01062 Dresden (Deutschland)
E-Mail: alexander.eychmueller@chemie.tu-dresden.de
Homepage: <http://www.chm.tu-dresden.de/pc2/>

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505307> zu finden.



Schema 1. Darstellung der Synthesemethode.

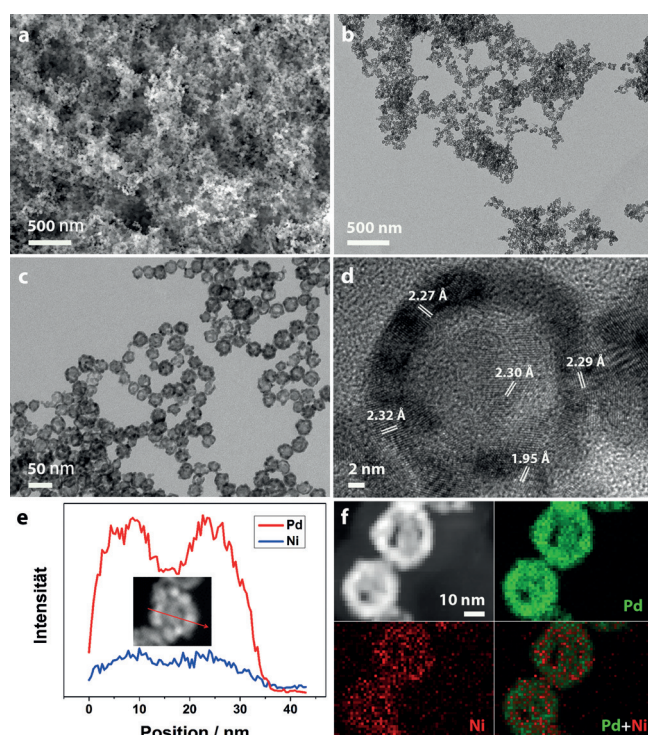


Abbildung 1. a) REM- und b,c) TEM-Bilder vom $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$ -HNS-Aerogel bei verschiedenen Vergrößerungen. d) HR-TEM-Charakterisierung von verschmolzenen HNS-Bereichen. Abschließend ein Ausschnitt des $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$ -HNS-Aerogels, analysiert mittels e) RTEM-EDX-Linienprofil sowie mittels f) annularen Weitwinkeldunkelfeld (HAADF)-RTEM-Aufnahmen und Mapping von Pd und Ni.

den Poren des resultierenden Hydrogels wird daraufhin schrittweise gegen Aceton getauscht, und abschließend wird das Netzwerk überkritisch getrocknet, sodass selbsttragende, monolithische HNS-Aerogele erhalten werden (siehe Abbildung S2).

In den rasterelektronenmikroskopischen (REM) und den transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen (siehe Abbildung 1 a–c und S3) lässt sich deutlich das PdNi-HNS-Aerogel erkennen, welches sich aus zufällig an-

geordneten und zusammengewachsenen HNS aufbaut. Das perlenkettenartige Gerüst aus den etwa 30 nm großen HNS zeigt zudem, dass es weder bei der Gelierung noch während der Trocknung zu einer strukturellen Veränderung der HNS kommt. Die erfolgreiche Verschmelzung der einzelnen Korngrenzen zwischen den HNS wird in den hochaufgelösten (HR-)TEM Bildern (siehe Abbildung 1 d und S4) gezeigt. Anhand dieser konnte die erwartete, kubisch flächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur im Bereich zwischen den Kettengliedern bestimmt werden, wobei der Gitterabstand stets etwa 2.30 Å (entsprechend der (111)-Netzebene) beträgt. Des Weiteren wurden die Proben kristallographisch mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) untersucht. In allen Fällen lassen sich die charakteristischen Reflexlagen für PdNi, mit einer Abweichung in Richtung größerer Winkel, identifizieren.^[12] Aufgrund des steigenden Ni-Gehalts kommt es zu einer verstärkten Gitterkontraktion und damit zu einer Verkleinerung der Elementarzelle in Bezug auf die reine Pd-Struktur, was die Verschiebung der Reflexe in Richtung größerer Winkel erklärt.^[6b,13] Darüber hinaus wurde das $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$ -HNS-Aerogel mittels rastertransmissionselektronenmikroskopischer, energiedispersiver Röntgenspektroskopie (RTEM-EDX) im Linienprofil und im Mapping untersucht (siehe Abbildung 1 e,f). Dabei fällt eine deutlich höhere Konzentration von Pd und Ni in den Randbereichen der Schale gegenüber den Kernregionen auf, welche die Morphologie der HNS widerspiegeln. Zur Erweiterung der Analyse der elektronischen Umgebung von Pd und Ni im PdNi-HNS-Aerogel wird die Photoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt (siehe Abbildung S5). Zudem wurde das Pd/Ni-Stoffmengenverhältnis des $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$ -HNS-Aerogels anhand einer Elementaranalyse mithilfe von EDX, XPS und optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (siehe Hintergrundinformationen) bestimmt.

Die physikochemischen sowie die elektrokatalytischen Eigenschaften von bimetallic Nanoarchitekturen hängen, wie bereits beschrieben, stark von der Zusammensetzung ab.^[14] Zur Ermittlung der idealen Materialparameter haben wir daher unterschiedliche Verhältnisse von Ni zu Pd untersucht. Über die zugegebenen Stoffmengenverhältnisse von 1:2 bis 4:1 an Ni/Pd-Präkursoren ließen sich PdNi-HNS-Aerogele mit einem Ni-Gehalt von 3 bis 19 Mol-% erzeugen (siehe Abbildung S6). Tendenziell nimmt dabei der Durchmesser der HNS mit sinkendem Ni/Pd-Verhältnis ab, die Schalendicke hingegen zu (siehe Abbildung 2). Folglich wird beim Einsatz von 1:2 Ni/Pd die größte Schalendicke mit ca. 7 nm und der kleinste Durchmesser von 23 nm erhalten. Des Weiteren neigen diese HNS zu geringeren Innendurchmessern und verschmelzen stärker miteinander. Werden hingegen 4:1 Anteile Ni/Pd eingesetzt, führt dies zu instabilen Netzwerken mit Schalenfragmenten. Die optimale Kombination aus möglichst dünner Schale und dennoch ausreichender Stabilität der makroskopischen Struktur ergibt sich bei einem Präkursorverhältnis von 3:1 Ni/Pd (resultierende Zusammensetzung: $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$). Trotz der Veränderung der strukturellen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration zeigen alle Gele ähnliche kristallographische Eigenschaften. Alle Proben weisen ein für Pd typisches fcc-Kris-

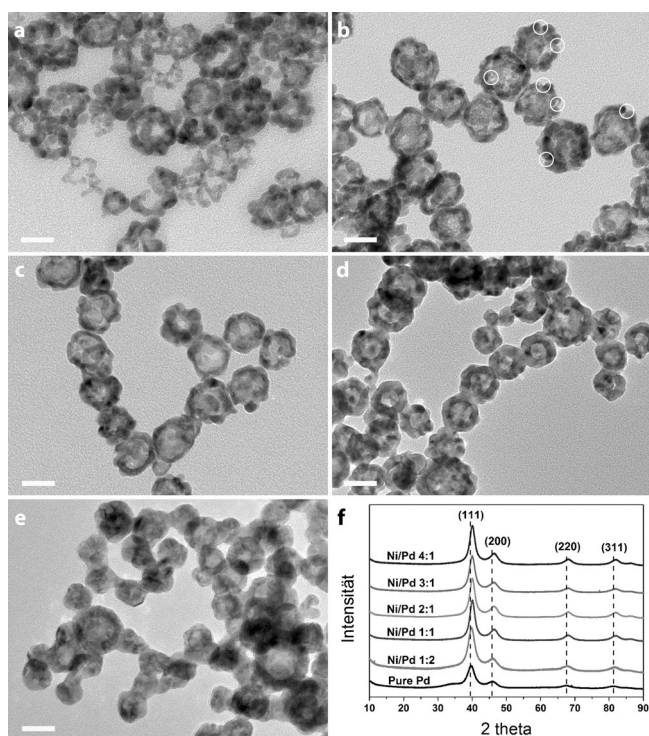


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen von Pd_xNi_y -HNS-Aerogelen mit verschiedenen Ni/Pd-Präkursorverhältnissen: a) 4:1, b) 3:1, c) 2:1, d) 1:1 und e) 1:2. Skalenmaßstab 20 nm. f) XRD-Analyse von Pd_xNi_y -HNS-Aerogelen mit unterschiedlichen Ni/Pd-Präkursorverhältnissen.

tallgitter auf, wie bereits in der HR-TEM-Auswertung erläutert. Die zunehmende Verschiebung in Richtung größerer Winkel mit steigendem Ni-Gehalt bestätigt die vollständige Legierung von Ni in das Pd-Gitter und schließt eine Separierung der einzelnen Phasen aus.^[15]

An der Probe $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$ -HNS-Aerogel wurde beispielhaft mittels N_2 -Physisorption (siehe Abbildung S7) die Oberfläche und die Porosität ermittelt. Das Sorptionsverhalten weist sowohl Merkmale einer Typ-II- als auch einer Typ-IV-Isotherme auf, was repräsentativ für Aerogele mit einer breiten Verteilung an Meso- und Makroporen ist. Nach einer Mehrpunktbestimmung nach Brunauer-Emmet-Teller (BET) wird eine spezifische Oberfläche von $95.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ berechnet, welche im charakteristischen Bereich für Nanopartikel-basierte Aerogele ($32\text{--}168 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) liegt.^[7] In guter Übereinstimmung mit den Hohlräumen der einzelnen Baueinheiten zeigt sich bei der Berechnung der Porenverteilung ein Maximum für einen Durchmesser von rund 22 nm. Die ermittelte Dichte für das $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$ -HNS-Aerogel von 0.035 g cm^{-3} fällt erwartungsgemäß äußerst klein aus und deutet wiederum auf die hohe Porosität dieses Materials hin.

Aufgrund der genannten enormen Porosität und hohen inneren Oberfläche, welche sich aus der Kombination von hohlen Baueinheiten und deren Anordnung in einem dreidimensionalen Netzwerk ergeben, sollten sich diese Materialien insbesondere für elektrokatalytische Anwendungen eignen. Dies lässt sich an den Zyklovoltammogrammen (CV, siehe Abbildung 3a und S8) für Pd_xNi_y -HNS-Aerogele gegenüber einer Pd/C-modifizierten Elektrode in je einer 1M

NaOH Lösung veranschaulichen. Die dabei erhaltenen, elektrochemisch aktiven Oberflächen (ECSA) wurden in Bezug auf die einsetzende Reduktion von PdO berechnet, unter der Annahme, dass die Ladungsdichte für die Bildung einer Monolage PdO $430 \mu\text{C cm}^{-2}$ beträgt.^[16] Auf diese Weise wird mit steigendem Ni-Gehalt (von 3 bis 19 Mol-%) eine Zunahme der ECSA-Werte von 47.8 über 51.1/54.7/55.5 bis zu $56.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ beobachtet, während die reine Pd/C-Elektrode eine ECSA von $42.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist. Die entscheidende Rolle des Gelierungsschrittes zeigt sich im Vergleich zwischen den nicht gelierten HNS (ECSA: $45.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und dem $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$ -HNS-Aerogel (ECSA: $55.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), welches eine 1.23-mal größere elektrochemisch aktive Oberfläche besitzt. In allen Fällen weisen die Aerogele höhere ECSA-Werte als die Pd/C-modifizierte Elektrode auf und haben damit mehr frei zugängliche, aktive Zentren und damit eine verbesserte Effizienz.^[17] Ausschlaggebende Parameter für die Effizienz sind vor allem die Masseaktivität (MA) sowie die spezifische Aktivität (SA). Die hier synthetisierten PdNi-HNS-Aerogele übertreffen die zum Vergleich herangezogenen, kommerziellen Pd/C-Materialien hinsichtlich beider Parameter (siehe Abbildung 3b). Die Bestwerte erzielte dabei das hergestellte $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$ -HNS-Aerogel mit einer MA von 3.63 A g^{-1} und einer SA von 6.54 mA cm^{-2} . Dieses Material verfügt somit über eine rund 5.6-mal bzw. 4.2-mal höhere Aktivität als das untersuchte Pd/C (MA: 0.65 A g^{-1} und SA: 1.54 mA cm^{-2}). Darüber hinaus weist das deutlich negativere Onset-Potential (siehe Abbildung S8) der PdNi-HNS-Aerogele auf eine beschleunigte Kinetik während der Ethanoloxidation hin. Dementsprechend spiegelt dieser Wert einen weiteren, wesentlichen Faktor für die Katalysatoroptimierung wider. Um die bedeutende Rolle des dreidimensionalen Netzwerkes zu verdeutlichen, wurde die SA und MA des Aerogels $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$ mit denen der zugehörigen Baueinheiten verglichen (siehe Abbildung 3c und S9). Durch die Gelbildung konnte die MA um den Faktor 1.5 verbessert werden, bedingt durch die gleichen chemischen Eigenschaften bleibt die SA unverändert.

Bisher wurde ausschließlich die Aktivität über die Änderung des Ni-Gehalts und die damit verbundene Änderung der Morphologie betrachtet. Für die direkte Untersuchung des Ni-Einflusses unabhängig von der Morphologie wurde deshalb das $\text{Pd}_{83}\text{Ni}_{17}$ -HNS-Aerogel mit HCl geätzt, bis ein Gel mit der Zusammensetzung $\text{Pd}_{96}\text{Ni}_4$ (bezeichnet als $\text{Pd}_{96}\text{Ni}_4\text{-HCl}$, siehe Abbildung S10) erhalten wurde. Anhand der ECSA-Analyse wird deutlich, dass ein Großteil der Oberfläche des HNS-Aerogels nach dem HCl-Ätzen (siehe Abbildung S11a) bestehen bleibt, was wiederum auf eine hohe Robustheit der Struktur zurückzuführen ist. Jedoch bewirkt die Behandlung einen Verlust der MA um 28.4 % und der SA um 24.4 % im Vergleich zum Ni-reichen HNS Aerogel (siehe Abbildung S11b,c). Auf diese Weise konnte die wesentliche Rolle des Ni bezüglich der katalytischen Aktivität und der damit verbundenen Optimierung des PdNi-HNS-Aerogels demonstriert werden. Basierend auf den elektrochemischen Messreihen wird außerdem deutlich, dass die Hohlraumarchitektur des Aerogels maßgeblich die elektrokatalytischen Eigenschaften beeinflusst. Insbesondere ermöglicht die hohe Porosität der HNS-Aerogele einen

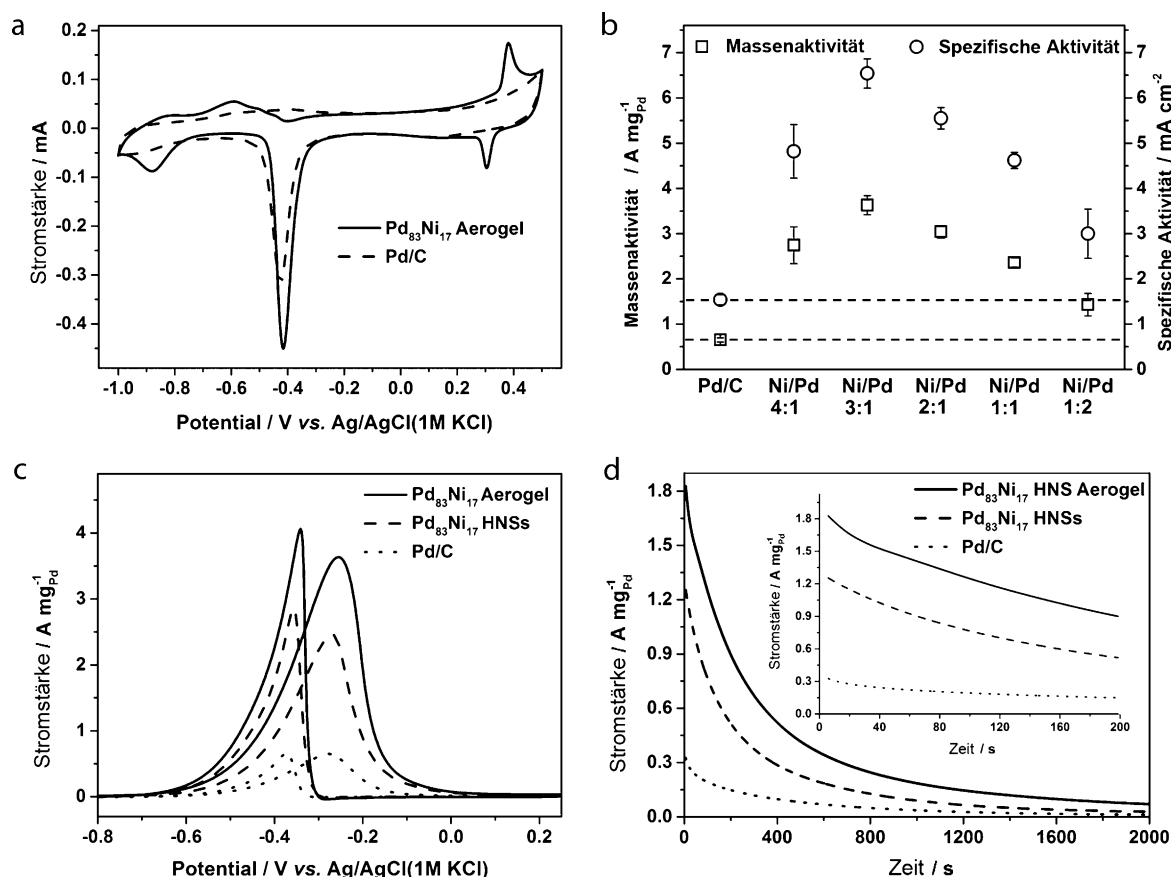


Abbildung 3. a) CV von Pd₈₃Ni₁₇-HNS-Aerogel im Vergleich zum kommerziellen Pd/C in einer N₂-gesättigten 1 M NaOH-Lösung. Die Pd-Beladung beträgt 20 μg cm⁻². Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV s⁻¹. b) Massen- und spezifische Aktivität der PdNi-HNS-Aerogele mit unterschiedlichen Ni/Pd-Präkursorverhältnissen im Vergleich zum kommerziellen Pd/C. c) Auf die Pd-Masse normiertes CV von Pd₈₃Ni₁₇-HNS-Aerogel und Pd₈₃Ni₁₇-HNS in N₂-gesättigter 1 M NaOH + 1 M Ethanol-Lösung. Vorschubgeschwindigkeit: 50 mV s⁻¹. d) auf die Pd-Masse normierte *i-t*-Kurve von Pd₈₃Ni₁₇-HNS-Aerogel, Pd₈₃Ni₁₇-HNS und kommerziellem Pd/C in N₂-gesättigter 1 M NaOH + 1 M Ethanol-Lösung.

schnellen Stofftransport, und die enorme Oberfläche stellt eine große Anzahl an Reaktionszentren zur Verfügung. Diese Verbesserungen bewirken eine signifikant gesteigerte Aktivität gegenüber einem konventionellen Pd/C-Katalysator. Zusätzlich bietet die rein metallische Zusammensetzung einen effizienten Korrosionsschutz (keine Kohlenstoffoxidation) und damit eine erhöhte Langlebigkeit.^[7] Die Haltbarkeit des Pd₈₃Ni₁₇-HNS-Aerogels wurde mittels Chronoamperometrie untersucht. Dabei weist das Aerogel über die gesamte Dauer eine höhere Stromdichte als die nicht gelierten Pd₈₃Ni₁₇-HNS und Pd/C (siehe Abbildung 3d) auf. Nach dem Stabilitätstest besitzt das Pd₈₃Ni₁₇-HNS-Aerogel weiterhin 95 % der ursprünglichen MA, und das dreidimensionale Netzwerk bleibt fast vollständig erhalten (siehe Abbildung S12 und S13).

Zusammenfassend wurde ein funktionsorientiertes Design für metallische Aerogele auf Basis von legierten PdNi-HNS vorgestellt. Während der Gelierung verschmelzen die HNS vollständig miteinander und spannen auf diese Weise ein definiertes dreidimensionales Netzwerk auf. Das aus den Hohlraumstrukturen aufgebaute Aerogel vereinigt in sich die charakteristischen Eigenschaften eines metallischen Aerogels mit hoher Porosität und großer spezifischer Oberfläche, es ist selbsttragend und komplett aus metallischen

PdNi-Partikeln zusammengesetzt. Der daraus resultierende hohe Stofftransport, die schnellen Elektronenübergänge sowie die Korrosionsresistenz machen die PdNi-HNS-Aerogele zu attraktiven Elektrokatalysatoren. Darüber hinaus lassen sich die genannten Eigenschaften über das Präkursorverhältnis von Ni/Pd einstellen, welches starken Einfluss auf die Schalendicke, die Morphologie sowie die chemische Zusammensetzung nimmt. Mit Bezug auf die MA und SA konnte an dem Pd₈₃Ni₁₇-HNS-Aerogel eine außerordentliche Steigerung um das 5.6- bzw. 4.2-fache gegenüber des kommerziellen Pd/C-Materials erzielt werden, womit diese Materialien höchst potente Elektrokatalysatoren darstellen. Aufgrund der einfachen Synthese und der flexiblen Einstellung der Morphologie und Zusammensetzung der Baueinheiten ist eine Adaption der vorgestellten Methode auf andere metallische Aerogele und somit für verschiedenste Elektrokatalysen vielversprechend.

Danksagung

Wir danken dem Europäischen Forschungsrat (ERC-2013-AdG 340419 AEROCAT), der Alexander von Humboldt-Stiftung und der DFG (EY 16/10-2 und EY 16/18-1) für die

Unterstützung, Renate Schulze für die ICP-OES Analyse, Susanne Goldberg für die SEM-Messungen, Christine Damm und Xue Zhao für die Hilfe bei den XPS- und TEM-Messungen sowie Jan Poppe und Laura Kühn für die elektrochemische Charakterisierung.

Stichwörter: Aerogele · Elektrokatalyse · Nanostrukturen · Selbstanordnung · Sol-Gel-Prozesse

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13101–13105
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13293–13297

- [1] W. C. Ren, H. M. Cheng, *Nature* **2013**, *497*, 448.
- [2] a) S. S. Kistler, *Nature* **1931**, *127*, 741; b) N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22.
- [3] a) N. Leventis, N. Chandrasekaran, A. G. Sadekar, C. Sotiriou-Leventis, H. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4576; b) S. Mahadik-Khanolkar, S. Donthula, A. Bang, C. Wisner, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1318.
- [4] a) J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 397; b) A. Hitihami-Mudiyanselage, K. Senevirathne, S. L. Brock, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1163.
- [5] a) X. Gao, R. J. Esteves, T. T. Luong, R. Jaini, I. U. Arachchige, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7993; b) K. G. S. Ranmohotti, X. N. Gao, I. U. Arachchige, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3528.
- [6] a) N. Gaponik, A. Wolf, R. Marx, V. Lesnyak, K. Schilling, A. Eychmüller, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4257; b) N. C. Bigall, A. K. Herrmann, M. Vogel, M. Rose, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, D. Dorfs, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9731; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9911; c) V. Lesnyak, A. Wolf, A. Dubavik, L. Borchardt, S. V. Voitekhovich, N. Gaponik, S. Kaskel, A. Eychmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13413; d) J. Yuan, D. Wen, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 976; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1010.
- [7] W. Liu, A. K. Herrmann, N. C. Bigall, P. Rodriguez, D. Wen, M. Oezaslan, T. J. Schmidt, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 154.
- [8] N. Gaponik, A.-K. Herrmann, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 8.
- [9] a) W. Liu, P. Rodriguez, L. Borchardt, A. Foelske, J. Yuan, A. K. Herrmann, D. Geiger, Z. Zheng, S. Kaskel, N. Gaponik, R. Kotz, T. J. Schmidt, A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9849; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10033; b) D. Wen, A. K. Herrmann, L. Borchardt, F. Simon, W. Liu, S. Kaskel, A. Eychmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2727.
- [10] Y. J. Wang, N. Zhao, B. Fang, H. Li, X. T. Bi, H. Wang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3433.
- [11] a) X. Xia, Y. Wang, A. Ruditskiy, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6313; b) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **2007**, *315*, 493.
- [12] C. Baldizzone, S. Mezzavilla, H. W. Carvalho, J. C. Meier, A. K. Schuppert, M. Heggen, C. Galeano, J. D. Grunwaldt, F. Schuth, K. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14250; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14474.
- [13] W. Liu, A. K. Herrmann, D. Geiger, L. Borchardt, F. Simon, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5743; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5841.
- [14] S. Guo, S. Zhang, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8526; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8686.
- [15] B. Y. Xia, H. B. Wu, N. Li, Y. Yan, X. W. Lou, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3797; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3868.
- [16] L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. Lu, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 602.
- [17] X. Zhao, S. Chen, Z. Fang, J. Ding, W. Sang, Y. Wang, J. Zhao, Z. Peng, J. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2804.

Eingegangen am 10. Juni 2015,
veränderte Fassung am 10. Juli 2015
Online veröffentlicht am 10. September 2015